

10/518449



REC'D 01 SEP 2003

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 102 29 763.0

**Anmeldetag:** 03. Juli 2002

**Anmelder/Inhaber:** BASF Aktiengesellschaft,  
Ludwigshafen/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Oligomerisierung von Alkenen  
in mehreren aufeinander folgenden, heterogenen  
Katalysatorzonen

**IPC:** C 07 C 2/08

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 03. Juli 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Jerofsky

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Oligomerisierung eines Alkenstromes an einem festen, Schwefel und Nickel enthaltenden, Katalysator, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oligomerisierung in zwei oder mehr als zwei aufeinander folgenden Katalysatorzonen vornimmt, wobei das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel in der ersten Katalysatorzone weniger als 0,5 und in der letzten Katalysatorzone 0,5 oder mehr als 0,5 beträgt und im Falle weiterer Katalysatorzonen zwischen der ersten und der letzten Katalysatorzone das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel dasjenige der jeweils vorangehenden Katalysatorzone, bezogen auf die Hauptrichtung des Einsatzstoffstromes, nicht unterschreitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel in der ersten Katalysatorzone weniger als 0,4 und in der letzten Katalysatorzone mehr als 0,6 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator gemäß WO-A 01/37989 verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator gemäß WO-A 95/14647 verwendet.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkenstrom ein Gemisch aus Alkenen und Alkanen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen einsetzt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkenstrom ein Gemisch aus Butenen und Butanen einsetzt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkene des Alkenstromes in der ersten Katalysatorzone zu 65 bis 99, und die nach dieser ersten Katalysatorzone unumgesetzt gebliebenen Alkene in den übrigen Katalysatorzonen zu 10 bis 99 % umgesetzt.

Verfahren zur Oligomerisierung von Alkenen in mehreren aufeinander folgenden, heterogenen Katalysatorzonen

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oligomerisierung eines Alkenstromes an einem festen, Schwefel und Nickel enthaltenden, Katalysator.

10

Alkene mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und deren Gemische, insbesondere Alkene mit 4 Kohlenstoffatomen, stehen in großen Mengen sowohl aus FCC-Anlagen als auch aus Steamcrackern zur Verfügung. Vor allem der jeweilige C<sub>4</sub>-Schnitt, d.h. das Gemisch aus Butenen und Butanen eignet sich nach Abtrennung des Isobutens sehr gut zur Herstellung von Oligomeren, insbesondere Octenen und Dodecenen. Sowohl die Octene als auch die Dodecene werden, im Anschluss an eine Hydroformylierung und nachfolgende Hydrierung zu den entsprechenden Alkoholen, z.B. für die Herstellung von Weichmachern oder Tensidalkoholen, verwendet.

Bei Weichmacheralkoholen wirkt sich der Verzweigungsgrad in der Regel auf die Eigenschaften des Weichmachers aus. Der Verzweigungsgrad wird durch den Iso-Index beschrieben, der die mittlere Zahl der Methylverzweigungen in der jeweiligen Fraktion angibt. So tragen z.B. n-Octene mit 0, Methylheptene mit 1 und Dimethylhexene mit 2 zum ISO-Index einer C<sub>8</sub>-Fraktion bei. Je niedriger der Iso-Index ist, um so linearer sind die Moleküle in der jeweiligen Fraktion aufgebaut. Je höher die Linearität, d.h. je niedriger der Iso-Index ist, um so höher sind die Ausbeuten in der Oxidierung und umso besser sind die Eigenschaften des damit hergestellten Weichmachers. Ein niedrigerer Iso-Index führt beispielsweise bei Phthalat-Weichmachern zu einer verminderten Flüchtigkeit und bei Weich-PVC-Sorten, welche diese Weichmacher enthalten, zu einem verbesserten Kältebruchverhalten.

Es gehört zum Stand der Technik, Alkene an Nickel- und Schwefelhaltigen heterogenen Katalysatoren zu niedermolekularen Oligomeren umzusetzen. Hierzu geeignete Katalysatoren sind weiter unten beschrieben.

Die bisher bekannten derartigen Verfahren haben jedoch den Nachteil, dass wegen des zum Reaktorausgang hin abnehmenden Gehaltes an Alken im Einsatzstoffstrom bislang in der Regel nur durch Temperaturerhöhung im Auslass-seitigen Teil des Katalysatorbettes oder Einsatz eines aktiveren Katalysators in diesem Bereich oder durch ein insgesamt vergrößertes Volumen an Katalysator ein be-

friedigender Umsatz der Alkene zu wenig verzweigten Alkenen möglich ist.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, diesen 5 Nachteilen des Standes der Technik mittels eines verbesserten Katalysatorbettes abzuhelpfen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Oligomerisierung eines Alkenstromes an einem festen, Schwefel und Nickel enthaltenden, Katalysator gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man 10 die Oligomerisierung in zwei oder mehr als zwei aufeinander folgenden Katalysatorzonen vornimmt, wobei das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel in der ersten Katalysatorzone weniger als 0,5 und in der letzten Katalysatorzone 0,5 oder mehr als 0,5 beträgt 15 und im Falle weiterer Katalysatorzonen zwischen der ersten und der letzten Katalysatorzone das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel dasjenige der jeweils vorangehenden Katalysatorzone, bezogen auf die Hauptrichtung des Einsatzstoffstromes, nicht unterschreitet.

20

Unter "Oligomeren" werden hierin Dimere, Trimere und höhere Oligomere der Alkene verstanden. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere zur Herstellung von Dimeren dieser Alkene.

25

Als Einsatzstoffe kommen vorzugsweise Alkene mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, deren Gemische untereinander oder Gemische derartiger Alkene mit Alkanen in Betracht. Das erfindungsgemäße Oligomerisierungsverfahren eignet sich besonders für die Umsetzung von 30 Gemischen von Alkenen mit 3 und insbesondere 4 Kohlenstoffatomen, vor allem Kohlenwasserstoffströme, die 1-Buten und/oder 2-Buten und ein oder mehrere Butane enthalten und die im Wesentlichen frei sind von Isobuten.

35 Der Reaktor ist in der Regel ein (zylindrischer) Rohrreaktor. Alternativ kann als Reaktor eine Reaktorkaskade aus mehreren, vorzugsweise zwei oder drei, hintereinander geschalteten derartigen Rohrreaktoren (Teilreaktoren) verwendet werden, wie sie beispielsweise bekannt ist aus WO-A 99/25668 oder WO-A 01/72670.

40

Die Katalysatoren, an denen die Oligomerisierung durchgeführt wird, sind heterogene Katalysatoren, die Schwefel und Nickel enthalten. Sie sind allgemein bekannt, beispielsweise aus FR-A 2 641 477, EP-A 272 970, WO-A 95/14647 und WO-A 01/37989, US-A 45 2,794,842, US-A 3,959,400, US-A 4,511,750, US-A 5,883,036, welche hinsichtlich der darin offenbarten, Schwefel und Nickel enthaltenden Katalysatoren hiermit vollinhaltlich in Bezug genommen

werden. Besonders geeignet sind hierrunter solche Katalysatoren, die zu einem geringen Verzweigungsgrad in den damit erhältlichen Oligomeren führen, vor allem jene gemäß WO-A 95/14647, WO-A 01/37989 und den in diesen beiden Dokumenten zitierten diesbezüglichen Dokumenten des Standes der Technik.

Die Gesamtheit des Katalysators, welchen der Einsatzstoff im Reaktor überstreicht, wird hierin als Katalysatorfestbett bezeichnet. Wird eine Reaktorkaskade verwendet, so ist das Katalysatorfestbett in der Regel über sämtliche Teilreaktoren der Kaskade verteilt.

Das Katalysatorfestbett in seiner Gesamtheit ist erfindungsgemäß in zwei oder mehr als zwei aufeinander folgende Katalysatorzonen unterteilt. Eine Katalysatorzone ist dabei ein Abschnitt des Katalysatorfestbettes in Strömungsrichtung des Einsatzstoffes. Eine solche Katalysatorzone zeichnet sich durch ein spezifisches Schwefel-zu-Nickel-Verhältnis gegenüber ihrer benachbarten Katalysatorzone, insbesondere - falls die Katalysatorzone zwischen zwei anderen Katalysatorzonen angeordnet ist - diesen beiden benachbarten Katalysatorzonen aus. Eine Katalysatorzone kann im Falle einer Reaktorkaskade innerhalb eines einzigen Teilreaktors angeordnet oder zusammenhängend über zwei oder mehrere aufeinander folgende Teilreaktoren verteilt sein, ohne dass das Katalysatorfestbett im ersten und letzten Teilreaktor gänzlich von dieser Katalysatorzone gebildet werden muss.

Insbesondere die Katalysatoren der ersten und der letzten Katalysatorzone können zum Zwecke der Umsetzung jeweils in einem einzelnen Reaktor oder jeweils in einer Kaskade von Reaktoren untergebracht sein.

Der Einsatzstoffstrom kann auch aufgeteilt und die so erhaltenen Teilströme dem Katalysatorfestbett an unterschiedlichen Stellen zugeführt werden, etwa bei Verwendung einer Reaktorkaskade an den Stellen welche zwischen den einzelnen Reaktoren angeordnet sind. Weiterhin ist es möglich, einen Teilstrom des gesamten Einsatzstoffstromes vor Beginn einer Katalysatorzone oder - insbesondere wenn sich eine Katalysatorzone von einem zum nächsten Teilreaktor einer Kaskade erstreckt - an der sich daraus ergebenden Teilungsstelle der Katalysatorzone zwischen den beiden Teilreaktoren zuzuführen.

Als Katalysatoren der ersten Katalysatorzone, in denen das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel weniger als 0,5 beträgt, werden vorzugsweise derartige Katalysatoren gemäß WO-A 95/14647 oder WO-A 01/37989 verwendet.

5

Als Katalysatoren für die letzte Katalysatorzone, in denen das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel gleich 0,5 oder mehr als 0,5 beträgt, werden vorzugsweise derartige Katalysatoren gemäß FR-A 2 641 477, EP-A 272 907, US-A 3,959,400 oder US-A 4,511,750

10 verwendet, insbesondere mit einem molaren Verhältnis von Schwefel zu Nickel von mehr als 0,8 und ganz besonders bevorzugt mit einem molaren Verhältnis von Schwefel zu Nickel von größer oder gleich 1.

15 Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise an einem Katalysatorfestbett durchgeführt, in dem das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel in der ersten Katalysatorzone weniger als 0,4 und in der letzten Katalysatorzone mehr als 0,6 beträgt.

20 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren an einem Katalysatorfestbett durchgeführt, in dem das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel in der ersten Katalysatorzone weniger als 0,4 und in der letzten Katalysatorzone mehr als 0,8 beträgt.

25

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren an einem Katalysatorfestbett durchgeführt, in dem das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel in der ersten Katalysatorzone weniger als 0,4 und in der letzten Katalysatorzone

30 ne gleich oder mehr als 1 beträgt.

Die zweite und alle weiteren Katalysatorzonen des Katalysatorfestbettes werden hierin zur Unterscheidung von der ersten Katalysatorzone auch als "übrige Katalysatorzonen" bezeichnet.

35

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, dass die Alkene des Einsatzstoffstroms in der ersten Katalysatorzone, in der das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel weniger als 0,5 beträgt, zu 50 bis 99, vorzugsweise zu 65 bis 99, vor allem zu 80 bis 99 und insbesondere zu 90 bis 99 % umgesetzt werden.

40

Weiterhin wird das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise so durchgeführt, dass die Alkene des Einsatzstoffstroms in den übrigen Katalysatorzonen zu 10 bis 99, vorzugsweise zu 50 bis 99 % umgesetzt werden.

45

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass die Alkene des Einsatzstoffstroms in der ersten Katalysatorzone zu 50 bis 99, und die nach dieser ersten Katalysatorzone unumgesetzt gebliebenen Alkene in den übrigen Katalysatorzonen zu 10 bis 99 % umgesetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass die Alkene des Einsatzstoffstroms in der ersten Katalysatorzone zu 65 bis 99, und die nach dieser ersten Katalysatorzone unumgesetzt gebliebenen Alkene in den übrigen Katalysatorzonen zu 10 bis 99 % umgesetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass die Alkene des Einsatzstoffstroms in der ersten Katalysatorzone zu 80 bis 95, und die nach dieser ersten Katalysatorzone unumgesetzt gebliebenen Alkene in den übrigen Katalysatorzonen zu 10 bis 99 % umgesetzt werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass die Alkene des Einsatzstoffstroms in der ersten Katalysatorzone zu 80 bis 95, und die nach dieser ersten Katalysatorzone unumgesetzt gebliebenen Alkene in den übrigen Katalysatorzonen zu 50 bis 99 % umgesetzt werden.

Weiterhin wird das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise so durchgeführt, dass über alle Katalysatorzonen ein Gesamtumsatz der Alkene des Einsatzstoffstroms von mehr als 91, vorzugsweise mehr als 95 und insbesondere mehr als 97 % erreicht wird.

Die Oligomerisierungsreaktion wird im Allgemeinen bei Temperaturen von 30 bis 280, vorzugsweise von 30 bis 190 und insbesondere von 40 bis 130°C und einem Druck von im Allgemeinen 1 bis 300, vorzugsweise 5 bis 100 und insbesondere 10 bis 50 durchgeführt. Der Druck wird dabei zweckmäßigweise so gewählt, dass der Einsatzstoff bei der eingestellten Temperatur überkritisch und insbesondere flüssig vorliegt. In den einzelnen Rohrreaktoren einer Reaktorkaskade können dabei unterschiedliche Reaktionsbedingungen hinsichtlich Druck und/oder Temperatur im Rahmen dieser Druck- und Temperaturbereiche eingestellt sein.

Das erfindungsgemäße Oligomerisierungsverfahren kann adiabatisch oder isotherm durchgeführt werden.

Die Verfahrensführung ist im Übrigen dem Fachmann hinreichend bekannt, vor allem aus der WO-A 99/25668 und der WO-A 01/72670, auf die hiermit diesbezüglich vollinhaltlich Bezug genommen wird.

- 5 Nach dem Verlassen des Reaktors werden die gebildeten Oligomere in an sich bekannter Weise von den nicht umgesetzten Kohlenwasserstoffen getrennt und gewünschtenfalls in das Verfahren zurückgeführt (vgl. etwa die WO-A 95/14647). Die Auftrennung erfolgt in der Regel durch fraktionierte Destillation.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich gegenüber den bekannten Verfahren dieses Typs dadurch aus, dass es zu einem hohen Alken-Umsatz bei gleichzeitig niedrigem Verzweigungsgrad der so erhältlichen Oligomeren führt. Diese Wirkung konnte wegen des zum

- 15 Reaktorausgang hin abnehmenden Gehaltes an Alken im Einsatzstoffstrom bislang in der Regel nur durch Temperaturerhöhung im hinteren Teil des Katalysatorbettes oder Einsatz eines aktiveren Katalysators in diesem Bereich oder durch ein insgesamt vergrößertes Volumen an Katalysator erzielt werden.

20

Beispiele

#### I. Katalysatoren

- 25 Das verwendete  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  stammte von der Firma Fluka.

Katalysator "1a" (S:Ni-Verhältnis = 0)

- Gemäß der DE-A 43 39 713, Beispiel 1, wurde ein schwefelfreier Katalysator aus 50 Gew.-%  $\text{NiO}$ , 37 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  und 13 Gew.-%  $\text{TiO}_2$   
30 hergestellt.

Katalysator "1b" (S:Ni-Verhältnis = 0,34)

- Als Träger wurde  $\gamma$ -Aluminiumoxid vom Typ "D10-10" der Firma BASF  
35 AG (3 mm-Sternenstränge, BET-Oberfläche  $202 \text{ m}^2/\text{g}$ , Wasseraufnahmevermögen  $0,76 \text{ ml/g}$ , Glühverlust 1,6 Gew.-%) verwendet.

- 200 g dieses Trägers wurden bei Raumtemperatur mit 125 ml einer Lösung aus 125 mmol 96 %-iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 361 mmol 97 %-igem  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und Wasser unter Rühren getränkt. Der so erhaltene Katalysator wurde 10 Stunden bei  $120^\circ\text{C}$  unter Luft getrocknet und 2 Stunden unter Luft bei  $500^\circ\text{C}$  calciniert. Danach wurde der Anteil des Nickels („Ni“) zu 9,04 Gew.-% und der des Schwefels („S“) zu 1,67 Gew.-%, jeweils am Gesamtgewicht des erhaltenen Katalysators, so-  
45 wie das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel („S:Ni“) im Katalysator zu 0,34 ermittelt.



Der Gehalt des fertigen Katalysators an Schwefel wurde über die quantitative Infrarot-Analyse des bei der Verbrennung des Katalysators entstandenen Schwefeldioxids ermittelt. Der Gehalt an Nickel war über ICP-Massenspektrometrie zugänglich.

5

Katalysator "1c" (S:Ni-Verhältnis = 1)

Als Träger wurde  $\gamma$ -Aluminiumoxid vom Typ "D10-10" der Firma BASF AG (4 mm-Stränge, BET-Oberfläche 210 m<sup>2</sup>/g, Wasseraufnahmevermögen 10 0,73 ml/g, Glühverlust 1,8 Gew.-%) verwendet.

400 g dieses Trägers wurden bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 184 g NiSO<sub>4</sub> · 6 H<sub>2</sub>O in Wasser unter Rühren getränkt. Das Volumen des verwendeten Wassers wurde dabei entsprechend dem Wasseraufnahmevermögen des Trägers gewählt. Der so erhaltene Katalysator wurde 16 Stunden bei 120°C unter Luft getrocknet und 2 Stunden unter Luft bei 500°C calciniert. Danach wurde der Anteil des Nickels („Ni“) zu 7,9 Gew.-% und der des Schwefels („S“) zu 4,32 Gew.-%, jeweils am Gesamtgewicht des erhaltenen Katalysators, sowie das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel („S:Ni“) im Katalysator zu 1 ermittelt.

## II. Oligomerisierungen

### 25 A) Apparatur

Abbildung 1 zeigt das Schema einer Vorrichtung, in der das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich bei 30 bar beispielhaft durchgeführt wurde. Der Alken-haltige Strom (im Folgenden "Feed" genannt) wurde über F dem adiabatischen Teilreaktor R1 und von dort über eine Zwischenkühlung ZK dem adiabatischen Teilreaktor R2 zugeführt. Die Teilreaktoren hatten eine Länge von 4 m und einen Durchmesser von 0,08 m, somit jeweils ein Volumen von 20 Litern; wurden nur 20 Liter Katalysator eingesetzt, so wurden diese in einen der beiden Teilreaktoren verfüllt, während der zweite Steatitkugeln als Inertmaterial enthielt. Der Austrag aus Reaktor R2 wurde in der Kolonne K destillativ aufgearbeitet und das oligomere Produkt als Sumpf über B entnommen. Der Kopfstrom der Kolonne K wurde teilweise über Z in den Reaktor R1 zurückgeführt, der übrige Teil des Kopfstroms wurde über P (als "Purge"-Strom) aus der Vorrichtung geschleußt.

Der gegenüber dem Eigendruck des Raffinats II erhöhte Reaktionsdruck wurde mittels einer vorgeschalteten Reaktoreinsatzpumpe erzeugt und mittels üblicher Druckhaltevorrichtungen nach dem Reaktor reguliert.

Es kamen die Buten/Butan-Gemische gemäß Tabelle 1 zum Einsatz

Tabelle 1 (Angaben sind Gew.-% am gesamten Einsatzstoffstrom F)

5	Gemisch	n-Butene	Butane	iso-Buten
	A	78	19,7	2,3
	B	54,2	44,8	1
	C	56,9	42,3	0,8
	D	55,8	44,5	0,7
10	E	26,8	72,9	0,3
	F	26,4	73,2	0,4

#### B) Versuchsdurchführung

15

##### B.1) Umsetzungen an einer einzigen Katalysatorzone

Die Butene/Butane-Gemische gemäß Tabelle 1 wurden bei der mittleren Temperatur T über das Volumen Vol des Katalysators Kat geleitet welcher in der Vorrichtung gemäß Abbildung 1 platziert war. Der Reaktorausstrag wurde isoliert und analysiert. Weitere Angaben zu den Versuchsparametern sowie den Versuchsergebnissen sind Tabelle 2 zu entnehmen.

##### 25 B.2) Umrechnung der Ergebnisse aus B.1 auf 2 und 3 Katalysatorzonen

Die Ergebnisse aus Abschnitt B.1 wurden rechnerisch zusammengefasst. Tabelle 3 zeigt die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse für die erfindungsgemäßen Abfolgen (Nr. 1, 4 und 5) von Katalysatorzonen sowie für die zu Vergleichszwecken ermittelten nicht erfindungsgemäßen Abfolgen (Nr. 2, 3, 6 und 7).

Den Versuchsergebnissen ist zu entnehmen, dass bei einer Kombination von zwei oder drei Katalysatorzonen zu einem Katalysatorfestbett im Sinne der vorliegenden Erfindung - bei vergleichbaren Alken-Umsätzen und Iso-Indizes der Octene - eine um 15 bis 33 % erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute bezüglich Octenen und Dodecenen erzielt wird, verglichen mit der Umsetzung an nicht-erfindungsgemäßen Katalysatorbetten. Zudem lassen sich diese Ergebnisse bei niedrigeren Reaktionstemperaturen am Katalysator erzielen, was erfahrungsgemäß zu einer verlängerten aktiven Lebensdauer des Katalysators (Standzeit) führt. Dadurch wird auch das Temperaturintervall vergrößert, in dem eine Umsatzsteigerung durch Temperaturerhöhung möglich ist.

Tabelle 2

Gemisch	Kat	Vol [l]	T [°C]	Octene [Gew.-%]	Dodecene [Gew.-%]	C16+-Alkene [Gew.-%]	U [%]	Iso-I
A	1a	40	60	83,7	13,3	3	70,5	0,95
B	1b	40	60	92,9	5,2	1,9	67,6	1,1
C	1b	40	80	88,7	9,1	2,2	70,2	1,15
D	1c	20	70	75,3	20,6	4,1	70,4	1,68
E	1a	40	90	82,4	13,8	3,8	68,1	1,01
F	1c	20	80	74,8	20,7	4,5	70	1,68

Gemisch

Gemisch der Zusammensetzung gemäß Tabelle 1

Kat

Verwendeter Katalysator

Vol

Katalysatorvolumen

T

Mittlere Reaktionstemperatur in der Katalysatorzone

C16+-Alkene

Erhaltene Alkene mit 16 oder mehr Kohlenstoffatomen

U

Buten-Gesamtumsatz

Iso-I

Iso-Index der C8-Fraktion des Oligomerisierungs-Produktes

Tabelle 3:

Nr.	Katalysatorzone 1				Katalysatorzone 2				Katalysatorzone 3				U	A	RZA	Iso-I
	Kat	S:Ni	Vol	T	Kat	S:Ni	Vol	T	Kat	S:Ni	Vol	T				
1 (erfindungsgemäß)	1a	0	40	60	1c	1	20	70	-	-	-	-	91,3	14,4	0,24	1,17
2 (Vergleich 1)	1b	0,34	40	60	1b	0,34	40	80	-	-	-	-	90,3	14,1	0,18	1,12
3 (Vergleich 2)	1a	0	40	60	1b	0,34	40	80	-	-	-	-	91,2	14,5	0,18	1,01
4 (erfindungsgemäß)	1b	0,34	40	60	1b	0,34	40	80	1c	1	20	80	97,1	15,2	0,15	1,15
5 (erfindungsgemäß)	1a	0	40	60	1b	0,34	40	80	1c	1	20	80	97,4	15,5	0,16	1,06
6 (Vergleich 3)	1b	0,34	40	60	1b	0,34	40	80	1a	0	40	90	96,9	15,2	0,13	1,11
7 (Vergleich 4)	1a	0	40	60	1b	0,34	40	80	1a	0	40	90	97,2	15,6	0,13	1,01

Kat Verwendeter Katalysator

S:Ni Molares Verhältnis von Schwefel zu Nickel im Katalysator

Vol Katalysatorvolumen

T Mittlere Reaktionstemperatur in der Katalysatorzone

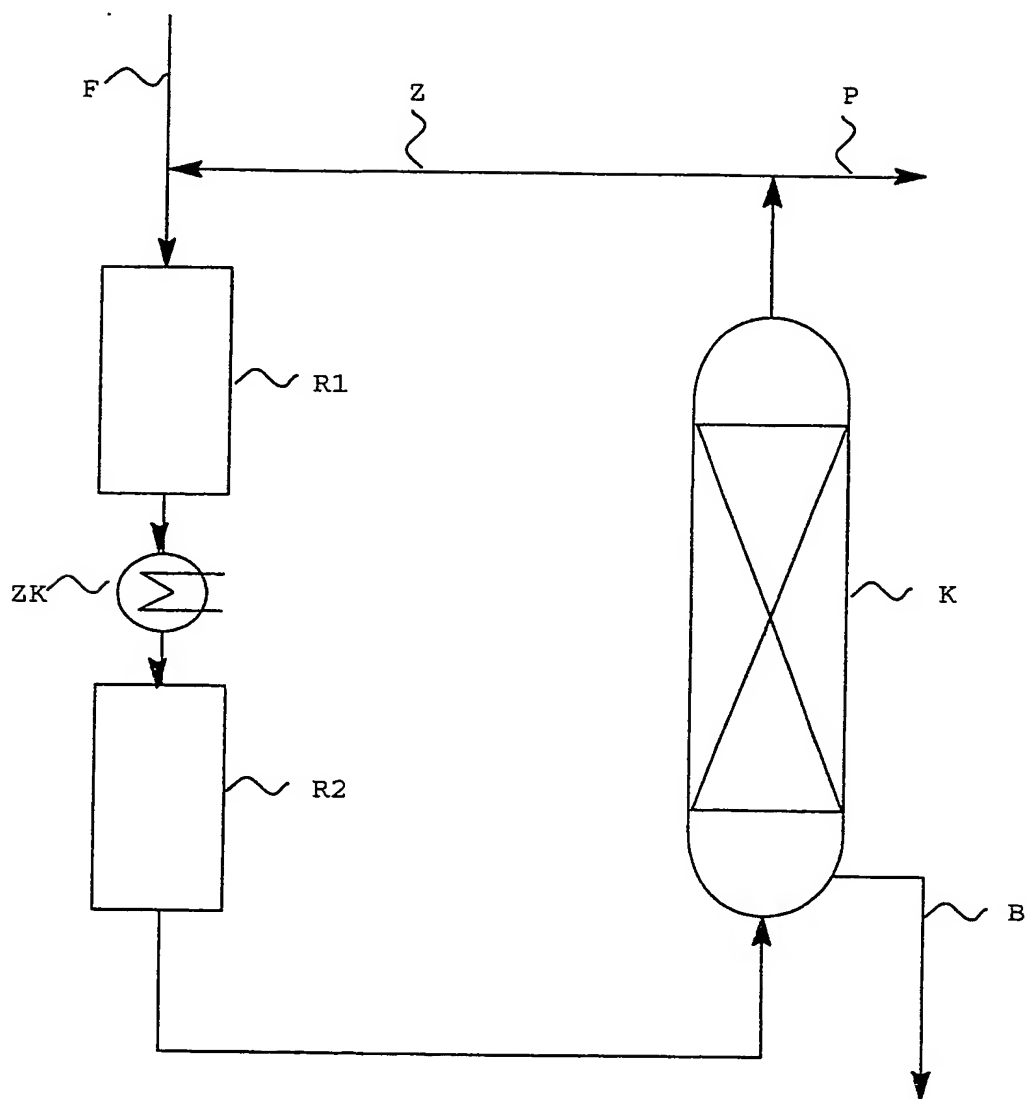
U Buten-Gesamtumsatz

A Ausbeute an Alkenen mit 8 oder 12 Kohlenstoffatomen

RZA Mittlere Raum-Zeit-Ausbeute, ausgedrückt in Kilogramm Alkene mit 8 oder 12 Kohlenstoffatomen pro Liter Katalysator und Stunde

Iso-I Iso-Index der C8-Fraktion des Oligomerisierungs-Produktes

Abbildung 1



Verfahren zur Oligomerisierung von Alkenen in mehreren aufeinander folgenden, heterogenen Katalysatorzonen

## 5 Zusammenfassung

Verfahren zur Oligomerisierung eines Alkenstromes an einem festen, Schwefel und Nickel enthaltenden, Katalysator, indem man die Oligomerisierung in zwei oder mehr als zwei aufeinander folgenden Katalysatorzonen vornimmt, wobei das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel in der ersten Katalysatorzone weniger als 0,5 und in der letzten Katalysatorzone 0,5 oder mehr als 0,5 beträgt und im Falle weiterer Katalysatorzonen zwischen der ersten und der letzten Katalysatorzone das molare Verhältnis von Schwefel zu Nickel dasjenige der jeweils vorangehenden Katalysatorzone, bezogen auf die Hauptrichtung des Einsatzstoffstromes, nicht unterschreitet.

20

25

30

35

40

45